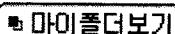


상세보기



Full Text Download



(54) METHYL-BRANCHED FATTY ACID ESTER AND COSMETICS CONTAINING THE SAME ESTER

- (19) 국가 (Country) : JP (Japan)
- (11) 공개번호 (Publication Number) : 1992-089450 (1992.03.23) ▶ 日本語/한글(JP)
[▶ 현재진행상태보기](#)
- (13) 문헌종류 (Kind of Document) : A (Unexamined Publication)
- (21) 출원번호 (Application Number) : 1990-203688 (1990.07.31)
- (75) 발명자 (Inventor) : TAKADA HIROSHI, YAHAGI KAZUYUKI, TASHIRO KAZUHIRO
- (73) 출원인 (Assignee) : KAO CORP,
대표출원인명 : KAO CORPORATION (A00689)

▪ (57) 요약 (Abstract) :
 NEW MATERIAL: Methyl-branched fatty acid esters represented by formula I (m) integer of 0-20 and (m+n)=1-20. EXAMPLE: Pentaerythritol monoisostearate. USE material for hair and skin cosmetics capable of providing a cosmetics excellent in application, free from stickiness, having a refreshed feeling in use, excellent in moist and emulsion stability. PREPARATION: A lower alkyl ester of a methyl-branched formula II is made to react with pentaerythritol of formula III to obtain the object branched fatty acid ester of formula I.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&JAPIO

- 대표도면 :

⑯ 公開特許公報 (A)

平4-89450

⑯ Int.Cl.⁵C 07 C 69/33
A 61 K 7/00
7/06

識別記号

庁内整理番号

C 8018-4H
9051-4C
7038-4C

⑯ 公開 平成4年(1992)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑯ 発明の名称 メチル分岐脂肪酸エステル及びこれを含有する化粧料

⑯ 特願 平2-203688

⑯ 出願 平2(1990)7月31日

⑯ 発明者 高田 博史 和歌山県和歌山市善明寺706-139

⑯ 発明者 矢作 和行 東京都江東区大島6-1-6-749

⑯ 発明者 田代 和宏 千葉県船橋市印内3-20-1

⑯ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑯ 代理人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明細書

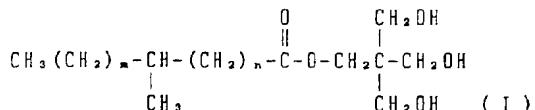
〔産業上の利用分野〕

1. 発明の名称

メチル分岐脂肪酸エステル及びこれを含有する化粧料

2. 特許請求の範囲

1. 次の一般式 (I)



[式中、 m 及び n はそれぞれ0~20の整数を示し、 m と n の和は1~20である]

で表わされるメチル分岐脂肪酸エステル。

2. 一般式 (I)において、 m と n の和が10~16である請求項1記載のメチル分岐脂肪酸エステル。

3. 一般式 (I)において、 m と n の和が14である請求項1記載のメチル分岐脂肪酸エステル。

4. 請求項1ないし3記載のメチル分岐脂肪酸エステルの一種又は二種以上を含有することを特徴とする化粧料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は毛髪及び皮膚化粧料の配合素材として有用な新規メチル分岐脂肪酸エステル、及びこれを含有する塗布時にのびがよく、べたつきがなくてさっぱりとした使用感を与え、かつ保湿性に優れ、乳化安定性の良好な化粧料に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

一般に、化粧料には種々の保湿剤が用いられているが、従来の保湿剤は配合量が少量であると保湿効果が充分得られず、また効果が得られる程多量に配合すると系の安定性を損う等の問題があった。

一方、エマルジョン型化粧料はその組成から、皮膚及び毛髪に適度な油分と水分を与えることができるため広く用いられている。そして、油成分の種類や量を変化させることにより、物性や使用感の異なる種々のエマルジョンが得られる。

しかしながら、エマルジョンは熱力学的に不安定な系であるため、その安定化は困難であり、これまでに多くの研究や試みがなされてきた。その

対策の一つが乳化助剤の添加である。かかる乳化助剤には、カチオン性助剤、アニオン性助剤、両性助剤及び非イオン性助剤があるが、配合できる油成分の範囲の広さから非イオン性助剤が最も好ましい。

非イオン性乳化助剤添加の例としては、例えば化粧用に、セタノールやセトステアリルアルコールなどの高級アルコールを添加すると液晶構造体をとるため、安定性が向上することが知られている。このように高級アルコールを添加する方法は高融点油脂の結晶化防止には有効であるものの、これらを安定状態を保つ程添加すると、粘度が非常に高くなり、塗布時にのびが悪く、油性感が強くてべたつくという欠点がある。また、高級アルコールの液晶構造体については、液晶構造の破壊によるバール様の光沢を持つ結晶の析出、粘度低下等の問題があった。

このため、組成物中にラメラ液晶構造体を形成するような非イオン性助剤を配合した組成物が開発されている。例えば、特公昭38-5050号公報に

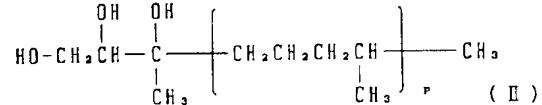
特開昭57-77613号公報、特開昭57-94326号公報にもグリセロールエーテルを用いた脂質小球の分散液が開示されているが、製造においてホモジナイズが必要であったり、クロロホルム-メタノール等の有機溶媒に脂質を溶解させ、次いで溶媒を蒸発させなくてはならなかったりし、製造工程が複雑であるため、工業的に困難を伴うという欠点があった。

以上のように従来の非イオン性助剤は、液晶形成温度範囲が狭く、また液晶形成温度が高かったりし、液晶を工業的に形成せしめるることは困難であるという問題があった。

通常、化粧料において高融点の有効成分が均一に乳化、分散されずに分離している状態では、保湿性などの効果は充分に得られない。また非イオン性助剤の中には、保湿作用を有するものも存在するが、その作用は満足すべきものではなかった。

このため、化粧料の使用温度で広い濃度範囲にわたり結晶転移などの変化がなく均一に安定で、油性感がなく、かつ保湿効果に優れた化粧料の開発

は次の一般式 (II)



[式中、 p は 1 ~ 3 の整数を示す]

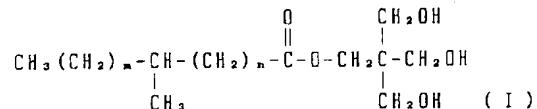
で表わされるトリオールを配合した皮膚及び毛髪
養護剤が開示されている。しかしながらこのトリ
オールは水溶液中で逆ミドル液晶となるため、油
性感が強く、また保湿効果も充分でないといった
欠点があった。また、特開昭63-23737号公報には
非イオン性両親媒性物質としてポリグリセロール
エーテルを用いた脂質ラメラからなるニオソーム
の水性分散物が開示されている。これは脂質層間に
含まれた水性区画である小胞内に水溶性の活性
物質を包せしめて安定性を改善したものである。
しかしながら、これもニオソーム形成の際に80℃
以上の高温処理が必要であるため、高温における
安定性の悪い活性物質を配合する化粧料に応用す
ることは困難であるという欠点があった。更に、
特公昭58-8287号公報、特公昭61-56016号公報、

発が望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

斯かる実情において、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定構造のメチル分岐脂肪酸エステルを用いれば、保湿性に優れた化粧料を得ることができ、更にこれをエマルジョン型化粧料に配合すれば、良好な保湿性に加え、エマルジョン等の安定化に寄与し、高融点の有効成分の均一領域を広げることが可能であり、塗布時にのびが良く、べたつきがなくさっぱりとした使用感を与えることができる優れた化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は次の一般式（I）

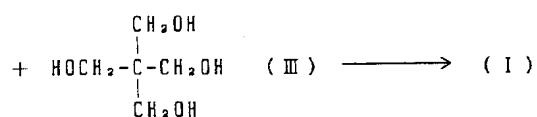
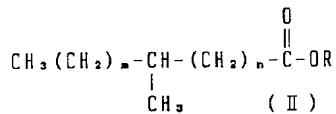


[式中、 m 及び n はそれぞれ 0 ~ 20 の整数を示し、
 m と n の和は 1 ~ 20 である]

で表わされるメチル分岐脂肪酸エステル並びにこれを含有する化粧料を提供するものである。

一般式 (I) において m と n の和は 1 ~ 20 であるが、化粧料素材としての性能の観点より好ましくは 10 ~ 16、特に好ましくは 14 である。また、分岐メチル基はアルキル主鎖の中心近くにあるものが特に好ましい。

本発明のメチル分岐脂肪酸エステル (I) は次の反応式に従って製造される。



[式中、 m 及び n は前記と同じ意味を有し、Rは低級アルキル基を示す]

すなわち、メチル分岐脂肪酸の低級アルキルエステル (II) にペンタエリスリトール (III) を反応せしめることにより本発明化合物 (I) が製造される。

本反応で用いるメチル分岐脂肪酸の低級アルキ

ペンタエリスリトール (III) の両者を溶解するのが好ましく、例えばジメチルホルムアミド等が好適に使用される。

また、反応の触媒としては、通常アルカリ触媒が使用され、ソジウムメチラート等が好んで用いられる。触媒量は特に制限はないが、メチル分岐脂肪酸の低級アルキルエステル (II) に対して 0.1 ~ 20 モル % の範囲で使用されるのが好ましい。

本反応の反応温度は 60 ~ 150 ℃ の範囲より選択される。

反応混合物からの本発明化合物 (I) の単離は、常法、例えば溶媒留去、再結晶、クロマトグラフィー等を単独又は組み合せて行うことができる。

斯くして得られた本発明のメチル分岐脂肪酸エステル (I) は特異な性質を有する。すなわち、室温ではラメラ状の液晶であり、ほとんどの溶媒に対して優れた相溶性を示し、また水と混合するとほとんど均一に分散する等の特性を有する。

本発明化合物 (I) を化粧料への配合素材として使用する場合、本発明化合物 (I) の一種又は

ルエステル (II) は、対応するカルボン酸を常法によりエステル化することにより得られる。ここで対応するカルボン酸のうち、工業的に得られるものは、通常、アルキル基の合計炭素数及び分岐メチル基の位置が一定の分布を持った混合物であり、例えばオレイン酸ダイマー製造時の副産物として得られるメチル分岐を有するイソステアリン酸は、合計炭素数が 18 (m と n の和が 14) のものを約 75% 以上含有し、残部が合計炭素数が 14 のもの、16 のもの、20 のものであり、分岐メチル基はアルキル主鎖のほぼ中央に位置している [ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・オイル・ケミツツ・ソサエティ (J. Amer. Oil Chem. Soc.) Vol. 51, 522, (1974)]。

本反応において、用いるメチル分岐脂肪酸の低級アルキルエステル (II) とペンタエリスリトール (III) の割合は、モル比で (III) / (II) = 1 / 1 ~ 10 / 1 であることが好ましい。

反応に用いる溶媒は、特に限定されないが、メチル分岐脂肪酸の低級アルキルエステル (II) と

二種以上を組み合せて用いることができ、また本発明化粧料への配合量は特に制限されないが、通常 0.01 ~ 80 重量 % (以下、単に % で示す)、特に 0.1 ~ 50 % が好ましい。

また、本発明の効果を更に増大させるため、界面活性剤を併用することができる。かかる界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤の何れをも使用でき、特に皮膚化粧料については非イオン界面活性剤が、毛髪化粧料については陽イオン界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、グリセリルエーテル等が挙げられ、また陽イオン界面活性剤としては、代表的なものとして、4 級アンモニウム塩が挙げられ、通常化粧料に使用されるものであればいずれも用いることができる。

るが、特に特開昭61-267505号公報記載の如き分岐アルキル4級アンモニウム塩が好ましい。これら界面活性剤は全組成中に0.01~30%、好ましくは0.1~10%配合される。

更に、本発明の化粧料には、必要に応じて、通常化粧料、医薬品、食品等に使用される成分、例えば直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を有する高級アルコール類；流動パラフィン、ワセリン、固型パラフィン等の炭化水素類；液状ラノリン、ラノリン脂肪酸等のラノリン誘導体；ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン等のシリコン誘導体；高級アルコール高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸類、アルキル基又はアルケニル基を有する長鎖アミドアミン等の油脂類；ミンクオイル、オリーブ油等の動植物性油脂類；抗フケ剤、殺菌剤、ビタミン類等の薬効剤；パラベン類等の防腐剤；水溶性高分子等の増粘剤；染料及び顔料等の着色剤；紫外線吸収剤；收れん剤；プロピレングリコール、グリセリン、カルビトール、3-

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

实施例 1

温度計、攪拌機及び減圧装置の付いた蒸留冷却管を備えた1lの反応容器に、イソステアリン酸メチル29.9g(0.1mol)、ペンタエリスリトール68g(0.5mol)、28%ソジウムメチラート/メタノール溶液1.9g及びジメチルホルムアミド450mlを仕込み、100℃で真空度100~120mmHgの条件にて2.5時間反応を行った。この反応のあいだにジメチルホルムアミドが約100ml反応系より留出した。反応の内容物を冷却後、約400mlの水を添加し、分層した。下層にエーテルを加えて抽出後、エーテル層を、始めに分層した上層に加え、各200mlの水にて3回水洗した。減圧下でエーテルを除去したのち、純度77%の粗ペンタエリスリトールモノイソステアレートを得た(収率70%)。これをシリカゲルクロマトグラフィー(酢酸エチル/エタノール)により、薄層クロマトグラフィーで単

メチル-1, 3-ブタンジオール、糖類等の他の保湿剤；水、香料等を配合することができる。

本発明の化粧料は、通常の方法に従って製造することができ、例えば水中油型、油中水型乳化化粧料、油性化粧料等の基礎化粧料；口紅、ファンデーション等のマイクアップ化粧料；皮膚洗浄剤；ヘアリンス、トリートメント、整髪剤等の頭髪化粧料などとして適用することができる。

〔作用及び発明の効果〕

本発明の新規なメチル分岐脂肪酸エステル(Ⅰ)は、保湿成分として優れ、また室温でサモトロビック液晶を形成することから油性感が低くてのびが良く、更に高融点物質を液晶中に取り込むため、系の安定性を向上させ、有効成分を効果的に働かせる作用を有し、毛髪及び皮膚化粧料の配合素材として極めて有用である。

従って、本発明の化粧料は、塗布時にのびが良く、べたつきがなくさっぱりとした使用感を与え、しかも保湿性に優れ、乳化安定性も良好である。

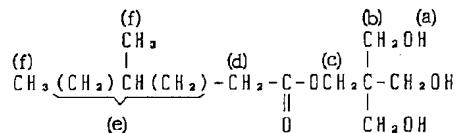
〔实施例〕

ースポットを与えるまで精製して、ベンタエリスリトルモノイソステアレート 21g (收率 50%) を得た (純度 94%)。このものは室温でサーモトロピック液晶であった。

IR (液膜) cm^{-1} : (第 1 図)

3450 (O-H), 2840~2950 (C-H), 1720 (C=O),
1640 (C-H), 1040 (C-O)

¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: (第2図)



4. 1 [(c), 2H], 3.6 [(b), 6H], 3.3
[(a), 3H], 2.4 [(d), 2H], 1.1-1.7
[(e), 2.2H], 0.9 [(f), 6H]

試験例 1

実施例 1 で得られた本発明化合物と、従来知られている類似化合物（比較化合物）の、室温における性状及び水との相溶性について調べた。結果を第 1 表に示す。

第1表

試験化合物		性状(室温)	水との相溶性
本発明化合物	実施例1で得られたもの	サーモトロピック液晶	均一に分散
比較化合物	トリメチロールプロパン	固体	均一に溶解
	トリメチロールノナン	固体	固液分離
	トリメチロールヘプタデカン	固体	固液分離
	トリメチロールイソヘプタン	粘稠な液体	液液分離
	ペンタエリスリトールモノステアレート	固体	固液分離
	ペンタエリスリトールモノオレエート	液体	固液分離

実施例2

2表に示す。

実施例1で製造した本発明化合物を用いて、第2表に示す組成のヘアリンス剤を調製し、そのリンス性能を調べた。

製造法：

70℃に加熱した水に、同温度に加熱して溶解した第2表に示す成分を加え、攪拌して混合させた後、攪拌しながら室温まで冷却し、ヘアリンス剤組成物を得た。

以下余白

リンス性能の評価方法：

今までにコールドバーマ、ブリーチ等の美容処理を行ったことのない日本人女性の毛髪20g(長さ15cm)を束ね、この毛髪束をアニオン活性剤を主成分とする市販シャンプーで洗浄処理し、第2表に示すヘアリンス剤2gを均一に塗布し、次いで30秒流水ですすぎ洗いした後、タオルドライを行った。この湿潤状態の毛束について、柔軟性、平滑性及び油性感を官能評価した。評価基準は特に優れている場合は◎、良好なものは○、同等なものは△、劣るものは×として示した。結果を第

第2表

		組成(%)			本発明品	比較品1	比較品2	比較品3
	本発明化合物(実施例1)		3.0	—	—	—	—	—
	イソステアリルアルコール		—	3.0	—	—	—	—
	イソステアリルモノグリセライド		—	—	3.0	—	—	—
	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド		—	—	—	3.0	—	—
	水		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
〔官能評価〕毛髪に与える効果		○			○			
① 柔軟性		○			○			
② 平滑性		○			○			
③ 油性感が少ない		○			○			

成 分	本発明品					(%)
	3	4	5	6		
ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド ^①	1.0	1.0	—	0.5		
2-ドデシルヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド	—	—	1.0	0.5		
セトステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	1.0	1.0	1.0	1.0		
② 本発明化合物(実施例1)	1.0	1.0	2.0	1.0		
③ セトステアリルアルコール	3.0	2.5	2.0	3.0		
④ ポリオキシエチレンセチルエーテル(58.0)	0.2	0.2	0.2	0.3		
⑤ 液體パラフィン	0.5	0.3	0.3	0.3		
⑥ ジメチルポリシロキサン(1000cs)	0.5	0.5	0.5	0.5		
⑦ プロビレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0		
ヒドロキシエチルセルロース	0.3	0.3	—	—		
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	—	—	0.3	0.3		
⑧ 防腐剤	適量	適量	適量	適量		
⑨ 色素	微量	微量	微量	微量		
⑩ 香料	微量	微量	微量	微量		
⑪ 精製水	バランス	バランス	バランス	バランス		
平滑性 油性感の少なさ 保湿性(うるおい感)	○	○	○	○	○	
保存安定性 室温(3カ月) 40℃(3カ月)	○	○	○	○	○	

本発明化合物を配合したヘアリンス剤組成物は、柔軟性及び平滑性に優れ、しかも油性感が少ないものであった。

実施例3

第3表に示す組成のヘアリンス剤組成物を常法に従って調製し、そのリンス性能を調べた。結果を第3表に示す。

得られたヘアリンス剤組成物は、いずれも良好なリンス性能を示し、安定性も良好であった。

官能評価は、実施例2と同様に行った。

〔保存安定性〕

100ml容の透明ガラス容器に試料を入れ、保存後、肉眼にて外観を観察した。評価は次の基準で示した。

○：全体が均一で、分散、凝集等の異常を認めない。

×：不均一で、分離、凝集を認める。

以下余白

*1：炭素数12～15の市販オキソ法合成アルコール(ドノソール23とドバノニウム塩)の等量混合物、三酸化化は塩に由来する分岐第4級アノニウム塩で、その分岐率は20%である。

実施例 4

ヘアトリートメント組成物 :	(%)
① 2-ドデシルヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド	1.5
② ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	1.0
③ ジメチルポリシロキサン(500cs)	1.0
④ セトステアリルアルコール	3.0
⑤ 本発明化合物(実施例1)	3.0
⑥ 流動パラフィン	3.0
⑦ ヒドロキシエチルセルロース (1%水溶液粘度8,000cp)	0.5
⑧ ポリオキシエチレンオレイルエーテル(B0=5)	0.5
⑨ メチルバラベン	0.2
⑩ 香料	0.4
⑪ 精製水	バランス
計	100.0

平滑性、柔軟性に優れ、かつ油性感が少なく、軽く、しっとりして良好な感触を付与するヘアトリートメント組成物を得た。

実施例 5

③ ミリスチン酸イソトリデシル	1.0
④ 3-メチル-1,3-ブタンジオール	1.0
⑤ グリセリン	2.5
⑥ 流動パラフィン	2.5
⑦ 本発明化合物(実施例1)	0.2
⑧ 95%エチルアルコール	5.0
⑨ メチルバラベン	0.1
⑩ 香料	0.1
⑪ 噴射剤(LPG)	10.0
⑫ 精製水	バランス
計	100.0

*1: 実施例3と同じ

良好な感触を付与するコンディショニングムース組成物を得た。

実施例 7

クリーム :	
油相成分 :	(%)
セタノール	2.0
ステアリン酸	3.0
トリメチロールイソヘプタデカン	3.0

ヘアクリーム組成物 : (%)

① ジ2-ヘキシルデシルジメチルアンモニウムクロリド	2.0
② セチルトリメチルアンモニウムクロリド	1.0
③ ジメチルポリシロキサン(1000cs)	0.5
④ 本発明化合物(実施例1)	1.0
⑤ セチルアルコール	5.0
⑥ ジプロピレングリコール	6.0
⑦ グリセリン	10.0
⑧ 流動パラフィン	3.0
⑨ 香料	0.4
⑩ 精製水	バランス

計 100.0

平滑性、柔軟性に優れ、べたつき感のない、良好な感触を付与するヘアクリーム組成物を得た。

実施例 6

コンディショニングムース組成物 : (%)

① ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド*	0.5
② メチルフェニルポリシロキサン(300cs)	1.0

本発明化合物(実施例1) 2.0

脂質(イソステアリン酸コレステリルエステル) 8.0

モノラウリルグリセリン 2.0

ポリオキシエチレン(20)ソルビタノノラウリル酸エステル 2.0

水相成分 :

ジプロピレングリコール 10.0

1,3-ブチレングリコール 5.0

エチルバラベン 0.1

メチルバラベン 0.2

香料 0.1

精製水 バランス

計 100.0

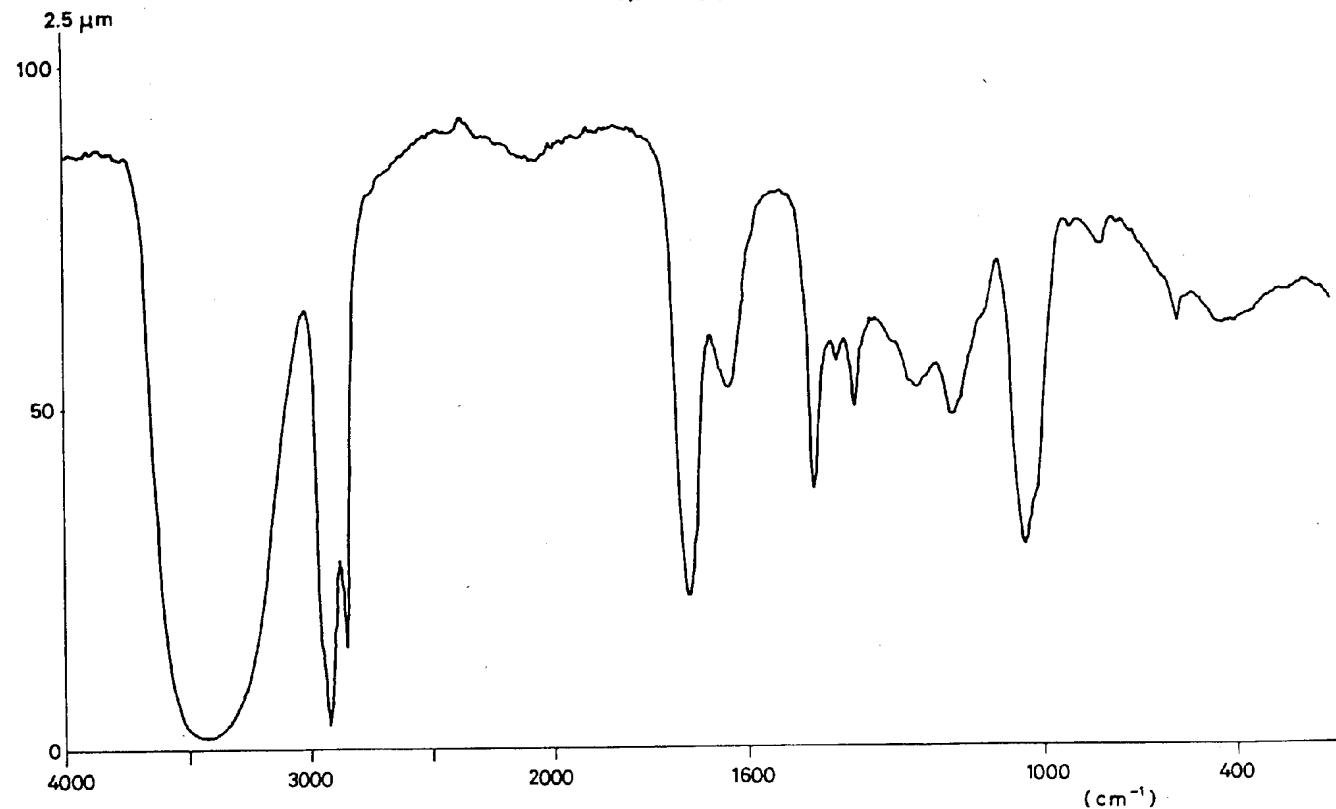
本発明のクリームは使用感が良好で、優れた保湿効果を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ実施例1で得られたベンタエリスリトールモノイソステアレートのIR及びNMRの結果を示す図面である。

以上

第 1 図



第 2 図

